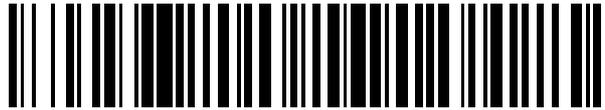


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 141**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2011** **E 11717556 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015** **EP 2563867**

54 Título: **Recubrimientos mejorados con bajo dióxido de titanio**

30 Prioridad:

27.04.2010 US 328401 P
27.04.2010 EP 10161204

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.01.2016

73 Titular/es:

AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

WHEELER, STEPHEN ARTHUR;
WOODS, ANTHONY DAVID;
EMMETT, SIMON NICHOLAS y
PEREZ-AMOROS, JAVIER

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 556 141 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recubrimientos mejorados con bajo dióxido de titanio

5 Esta invención se refiere a composiciones de recubrimientos pigmentados con contenido energético reducido, especialmente a pinturas pigmentadas con un brillo de bajo a medio, conocidas también como pinturas mates o de brillo suave. Particularmente, esta invención se refiere a pinturas con un contenido de pigmento en volumen de 78 a 85 % y que tienen un brillo inferior al 30 % cuando se mide a 85°.

10 Las pinturas pigmentadas de colores claros generalmente contienen altos niveles de dióxido de titanio, TiO₂. Esto es debido a que tales tonos pastel son predominantemente blancos con una pequeña cantidad añadida de color no blanco. El dióxido de titanio es la mejor fuente de blancura debido a su alto índice de refracción con respecto a los aglutinantes típicos utilizados en las pinturas. Desafortunadamente, el TiO₂ requiere grandes cantidades de energía para ser extraído del suelo y ser purificado después. De hecho, en las pinturas conocidas con un alto contenido de pigmento en volumen (PVC) de color pastel/claro, por ejemplo blancos mate y tonos claros mate como las que se describen aquí más adelante, el alto contenido de TiO₂ (generalmente de 10 a 20 % en volumen) utilizado para obtener el color y la opacidad deseados es el principal contribuyente al contenido energético total de la pintura.

15 Por contenido energético, se indica la energía necesaria para extraer, refinar y fabricar los ingredientes que forman parte de la pintura; y la energía necesaria para fabricar la propia pintura.

Debido a que la mayor parte de la energía es generada por la quema de combustible fósil, el alto contenido energético generalmente produce emisiones elevadas de dióxido de carbono - de aquí el uso de la medida alternativa "CO₂ embebido" para indicar el contenido energético.

20 El efecto adverso de tales emisiones sobre el medio ambiente global, en especial sobre el cambio climático, es generalmente aceptado por la mayoría de los comentaristas serios. Por lo tanto, existe la necesidad de reducir la energía consumida en la producción de estas pinturas.

25 Una estrategia para esto, es reducir el contenido de TiO₂ de la pintura. Sin embargo, esto reduce simplemente la opacidad del recubrimiento seco y, aunque el contenido energético de cada capa de pintura seca puede haberse reducido también, se necesitarán capas adicionales para conseguir la opacidad. En consecuencia, se pierde todo beneficio o, al menos, se reduce significativamente. Otras estrategias reemplazan algo o todo el TiO₂ con pigmentos extensores tales como la tiza. Aunque dichos extensores requieren menos energía que el TiO₂ para su extracción y refinado, el índice de refracción más bajo de dichos extensores es muy próximo al de los aglutinantes utilizados en la pintura. Por ello, no dispersan la luz tan bien como el TiO₂, y para compensar la reducción de la cantidad de TiO₂, se deben añadir más extensores a la pintura para alcanzar el color y la opacidad correctos. Sin embargo, esto aumenta aún más el PVC (contenido de pigmento en volumen), eventualmente hasta el extremo de que quede atrapado aire en la película de pintura seca. Aunque esto aumenta la opacidad, usualmente produce también una menor resistencia al frote húmedo.

35 Una posible solución para este dilema es utilizar arcilla calcinada ya que tiene una buena opacidad y es menos perjudicial para la resistencia al frote. Sin embargo, la fabricación de arcilla calcinada requiere que la arcilla sea calentada a 1000 °C así que se consumen grandes cantidades de energía. Evidentemente, esto no da como resultado ahorros significativos de energía y por lo tanto no es una opción preferida.

40 La patente de Estados Unidos US 4.277.385 describe composiciones de pintura que tienen un PVC entre 75 y 85 % y además explica que para evitar el craqueo en la películas de pintura con alto PVC, la formulación debe estar libre de pigmentos inorgánicos no opacificantes (otro nombre para los extensores), reemplazándolos esencialmente por partículas de polímeros sólidos que no forman película. Sin embargo, en estas formulaciones no se hace ningún intento de minimizar el contenido de TiO₂ y por lo tanto no se ofrece ninguna solución al problema del alto contenido energético ni de las emisiones elevadas de CO₂.

45 La solicitud de patente europea EP 0113435 describe una pintura acuosa con un contenido reducido de TiO₂ en un PVC de 20 a 80 %. Explica cómo utilizar mezclas que contienen perlas de polímeros pigmentadas vesiculadas y partículas más grandes de polímeros opacas que tienen micro-hoyuelos pero no pigmentos, con el fin de reemplazar el TiO₂ a la vez que se mantiene la resistencia a la abrasión/frote. Sin embargo, tal como se señala en dicha solicitud, las propias perlas de polímeros vesiculadas pigmentadas contienen TiO₂ y, por lo tanto, aumentan considerablemente el contenido de TiO₂. Esto contribuye poco, o nada, a reducir el contenido energético total de la pintura. Las perlas de polímeros vesiculadas pigmentadas son partículas de polímeros que contienen ambos, TiO₂ y micro-hoyuelos.

50 Por lo tanto, existe la necesidad de mejores composiciones de pinturas que tengan un contenido reducido de TiO₂, y de este modo un contenido energético bajo, a la vez que tengan también una buena opacidad y una buena resistencia al frote húmedo.

ES 2 556 141 T3

Por consiguiente, se proporciona una composición de recubrimiento acuoso pigmentado que tiene un PVC (contenido de pigmento en volumen) de 78 a 85 %, que comprende, basado en el volumen total de sólidos del recubrimiento seco, a menos que se establezca otra cosa:

a) partículas de pigmentos opacificantes que comprenden

- 5 i) de 3 a 10 % de dióxido de titanio
ii) de 0 a 20 % de partículas poliméricas huecas

b) partículas extensoras no opacificantes que comprenden

- i) carbonato de magnesio y calcio y/o
ii) carbonato de calcio y/o
10 iii) nefelina sienita y/o
iv) caolín
en donde i)+ii)+iii)+iv) = 40 a 80 % y iv) es 0 a 20 %

15 c) partículas poliméricas aglutinantes con una Tg calculada según la ecuación Fox de 5 a 25 °C que tienen un índice de acidez de 15 a 65 mg de KOH/g de polímero y en donde las partículas poliméricas se derivan de monómeros acrílicos y opcionalmente comprenden además estireno y/o sus derivados

d) dispersante que tiene un peso molecular promedio en peso, de al menos 3500 Dalton

e) disolvente coalescente fugitivo

en donde la composición está libre de disolvente coalescente no fugitivo.

20 Preferiblemente, el contenido de pigmento en volumen es de 79 a 85, más preferiblemente de 80 a 85, aún más preferiblemente de 80 a 84 y lo más preferiblemente de 81 a 83 %. Cualquier diferencia entre el nivel real de PVC y la suma de a) y b) se completa con otros pigmentos extensores no opacificantes como se definen aquí más adelante.

Preferiblemente, las partículas de pigmentos opacificantes son blancas.

25 Más preferiblemente, las partículas de pigmentos opacificantes consisten en TiO₂ y partículas poliméricas huecas. Aún más preferiblemente, las partículas de pigmentos opacificantes consisten únicamente en TiO₂. En esta invención se prefiere el TiO₂ producido por el procedimiento bien conocido del cloruro, ya que éste requiere menos energía para la fabricación y por lo tanto introduce menos CO₂ embebido al recubrimiento.

El dióxido de titanio está preferiblemente en la forma de rutilo ya que la anatasa es un dispersor menos eficiente y, por lo tanto, se necesita una mayor cantidad para alcanzar el mismo grado de opacidad.

30 Preferiblemente, el TiO₂ constituye 3 a 9, más preferiblemente de 3 a 8, aún más preferiblemente de 5 a 8, todavía más preferiblemente de 6 a 8, incluso más preferiblemente de 5 a 7 y lo más preferiblemente de 6 a 7 % en volumen de la composición.

35 Las partículas poliméricas huecas, preferiblemente esféricas, se pueden utilizar también para proporcionar opacidad blanca. Tales partículas apropiadas contienen un hueco de 30 a 50 % en volumen de la partícula. Dichas partículas se encuentran disponibles como dispersiones acuosas bajo el nombre comercial Ropaque™. Sin embargo, la composición, preferiblemente, contiene menos del 10 % en volumen de dichos pigmentos blancos esféricos huecos poliméricos porque ellos contribuyen significativamente al contenido energético de la pintura. Adicionalmente, ellos tienden a proporcionar un brillo no deseado a la película de pintura seca después del secado. Más preferiblemente, la composición está exenta de dichas partículas poliméricas huecas.

40 Similarmente, se puede utilizar como una sustitución parcial del TiO₂, arcilla calcinada, un pigmento blanco. Sin embargo, debido a que la producción de arcilla calcinada requiere en sí misma una considerable energía, se debe tener cuidado de limitar la cantidad de arcilla calcinada utilizada en la formulación. Para conseguir la mayor ventaja en cuanto a ahorro de energía, se prefiere que la composición de recubrimiento esté libre de arcilla calcinada. De todos modos, preferiblemente, se puede utilizar hasta un 30 % en volumen de arcilla calcinada, más preferiblemente de 5 a 20 % en volumen y lo más preferiblemente de 10 a 15 % en volumen. También se evitan preferiblemente las perlas poliméricas vesiculadas pigmentadas.

45 Naturalmente, se pueden añadir también a las composiciones de la presente invención pigmentos opacificantes coloreados de diferentes tonos, en adición a las otras partículas de pigmentos opacificantes, para producir colores pasteles/claros tal como se expone aquí con mayor detalle más adelante.

- Por partículas extensoras no-opacificantes se entienden las partículas inorgánicas que tienen un índice de refracción igual o similar al del aglutinante polimérico. Debido a que el grado de opacidad de un material particulado es consecuencia de la diferencia en el índice de refracción del material y del medio en el cual se dispersa y su tamaño de partícula, se considera a tales extensores, esencialmente, como no-opacificantes, véase las páginas 35-37, Paint and Surface Coatings - theory and practice, editado por R.Lambourne y publicado por John Wiley and Sons. Lo anterior no significa que éstos no contribuyan en absoluto a la opacidad, sino que cualquier contribución es pequeña en comparación con el TiO₂.
- 5
- Generalmente, los extensores no son de color blanco puro y pueden proporcionar una tonalidad gris o amarilla al recubrimiento.
- 10
- Los ejemplos adecuados de partículas extensoras no opacificantes incluyen carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio, sienita nefelínica, caolín, talco, sílice, sílice de diatomeas, mica y sulfato de calcio. Preferiblemente, las partículas extensoras no opacificantes se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio, sienita nefelínica y caolín. Preferiblemente, las partículas extensoras no opacificantes se seleccionan de las lista que consiste en carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio, sienita nefelínica y caolín. Incluso más preferiblemente, se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de calcio y magnesio, carbonato de calcio y caolín.
- 15
- El mineral conocido como dolomita es una fuente conveniente y rentable de carbonato de magnesio y calcio, CaMg(CO₃)₂. Para uso en la presente invención, la dolomita es una fuente preferida de carbonato de magnesio y calcio. Se encuentra disponible en forma de polvo de diferente tamaño medio de partícula.
- 20
- Las formas adecuadas de carbonato de calcio incluyen la calcita, también la calcita precipitada. El Socal P3 es un ejemplo de un carbonato de calcio precipitado adecuado, en la forma de calcita. Un carbonato de calcio pulverizado adecuado es el Omyacoat 850 OG.
- La nefelina sienita se puede utilizar para reemplazar parcial o totalmente al carbonato de calcio.
- 25
- El caolín, Al₂Si₂O₅(OH)₄, es un tipo de arcilla. La adición de caolín por encima del 20 % en volumen a la composición (basado en el recubrimiento seco) da como resultado una mala resistencia al frote húmedo. Además, a niveles tan altos de caolín, la viscosidad del recubrimiento es demasiado alta para permitir una aplicación fácil utilizando técnicas convencionales de aplicación, tales como rodillos o pinceles, y dejar que la pintura fluya para producir un acabado aceptablemente liso. De forma ventajosa, la cantidad de caolín debería ser de 0,5 a 20, más preferiblemente de 5 a 15 y lo más preferiblemente de 6 a 12 % en volumen.
- 30
- Preferiblemente, las partículas extensoras no opacificantes constituyen de 60 a 75, más preferiblemente de 65 a 75 y lo más preferiblemente de 66 a 73 % en volumen del recubrimiento seco.
- De forma ventajosa, de 20 a 50 % del volumen total de sólidos del recubrimiento seco debería comprender las partículas extensoras que tienen un tamaño medio de partícula $d_{50} \leq 2$ micras. Esto asegura que las partículas de TiO₂ estén suficientemente espaciadas como para que la dispersión sea eficiente y, por lo tanto, se optimice la opacidad.
- 35
- Los tamaños de partícula de los extensores se anotan como diámetros d₅₀. Esto significa que el 50 % de las partículas en volumen están por debajo de este diámetro.
- El aglutinante comprende una dispersión acuosa de partículas aglutinantes poliméricas, a menudo denominada látex. Más preferiblemente, tales dispersiones se preparan utilizando métodos de polimerización en emulsión.
- 40
- Por motivos de simplificación, la palabra "polímero" en esta memoria descriptiva se utiliza para incluir homopolímeros y copolímeros que comprenden dos o más variantes de monómeros.
- El polímero que comprende las partículas aglutinantes es, preferiblemente, un copolímero estireno-acrílico o un acrílico puro.
- 45
- Por acrílico puro se indica que el polímero se deriva solamente de monómeros seleccionados a partir de los ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico y los propios ácidos.
- Por estireno-acrílico se entiende que algunos estirenos y/o sus derivados copolimerizables se copolimerizan en el polímero. Dichos derivados de estireno apropiados incluyen α -metilestireno y vinil-tolueno.
- 50
- Son más preferidas las partículas poliméricas de estireno-acrílico ya que éstas requieren la menor cantidad de energía para su producción en comparación con los acrílicos puros, y lo más preferiblemente, el aglutinante polimérico de la presente invención se deriva de estireno, acrilato de butilo y un ácido copolimerizable. Lo más preferiblemente, el ácido copolimerizable es ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
- Preferiblemente, el nivel de aglutinante del recubrimiento, es de 5 a 20 %, más preferiblemente de 5 a 15 % y lo más preferiblemente de 8 a 15 %, calculado en volumen de sólidos.

- 5 Los monómeros acrílicos apropiados incluyen ésteres alquílicos del ácido acrílico o del ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de n-octilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de nonilo, acrilato de decilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de isobornilo, los ésteres de hidroxialquilo de los mismos ácidos tales como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de 2-hidroxipropilo.
- 10 El índice de acidez del polímero es preferiblemente de 15 a 60, más preferiblemente de 15 a 55, aún más preferiblemente de 15 a 45 y lo más preferiblemente de 16 a 30 mg de KOH/g de polímero no volátil. Un polímero con un índice de acidez por debajo de 15 mg de KOH/g de polímero produce una pintura seca con peor resistencia al frote húmedo, mientras que un polímero con índice de acidez por encima de 65 mg de KOH/g de polímero tiende a degradar la resistencia al frote húmedo de la pintura seca.
- 15 El índice de acidez varía por la copolimerización de monómeros funcionales ácidos en el polímero que comprende las partículas. Dichos monómeros apropiados incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico o sus anhídridos. Preferiblemente, el ácido utilizado es ácido acrílico.
- Se prefieren los polímeros de un tamaño medio de partícula no superior a 0,3 μm ya que son mejores para aglutinarse junto con los componentes particulados de la composición.
- 20 Preferiblemente, el promedio numérico del tamaño medio de partícula de las partículas de polímeros es de 0,05 a 0,30 μm , más preferiblemente de 0,07 a 0,15 μm y lo más preferiblemente de 0,08 a 0,14 μm . El número se refiere al diámetro de las partículas. Se prefiere el tamaño de partícula más pequeño ya que produce una mejor resistencia al frote, lo cual es particularmente importante en el alto PVC (contenido de pigmento en volumen) de la presente invención.
- 25 La temperatura de transición vítrea, Tg, del aglutinante polimérico se puede ajustar mediante la elección de monómeros y las cantidades relativas de cada uno que comprende el polímero. Preferiblemente, la Tg es de 26 a 70 $^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente de 26 a 55 $^{\circ}\text{C}$, aún más preferiblemente de 26 a 45 $^{\circ}\text{C}$ y lo más preferiblemente de 27 a 35 $^{\circ}\text{C}$.
- Para evitar cualquier duda, toda referencia a la Tg en esta memoria descriptiva es para la Tg calculada según la ecuación de Fox a menos que se indique otra cosa.
- 30 Cuando se utilizan polímeros con una Tg más alta, se requieren más disolventes coalescentes y/o plastificantes para permitir que se forme una película de recubrimiento coherente a la temperatura ambiente normal de aproximadamente 20 a 25 $^{\circ}\text{C}$. Se prefieren polímeros de Tg más baja ya que estos pueden formar eficazmente películas con niveles reducidos de disolventes, manteniendo de este modo en un valor mínimo tanto el contenido orgánico volátil de la pintura como el contenido energético de la pintura.
- 35 Los dispersantes de pigmentos generalmente comprenden una porción hidrófila y una porción hidrófoba y, dependiendo de la naturaleza del medio dispersante y de la superficie del pigmento, una porción tendrá una mayor afinidad por la superficie del pigmento y la otra porción por el medio dispersante. De este modo se puede producir una dispersión estable del pigmento dispersado en el medio.
- 40 En la presente invención, se necesita el dispersante para dispersar y estabilizar los pigmentos opacificantes no poliméricos (incluyendo los pigmentos de cualquier color) y las partículas extensoras no opacificantes. El peso molecular promedio en peso del dispersante debe ser al menos 3500 Dalton, preferiblemente 4000, más preferiblemente 5000 y lo más preferiblemente 6000 Dalton. El límite superior del peso molecular promedio en peso es preferiblemente 50000 Dalton, más preferiblemente 40000, aún más preferiblemente 30000, todavía más preferiblemente 20000 y lo más preferiblemente 15000 Dalton. El peso molecular promedio del dispersante más preferido es de 3500 a 20000 Dalton.
- 45 Los dispersantes apropiados para uso en la presente invención incluyen Orotan™ 681, Orotan™ 731, Orotan 2002. Cada uno de éstos tiene un peso molecular superior a 3500 Dalton. Dispex HDN (una sal de sodio hidrófoba de un copolímero acrílico), Dispex N40 (una sal de sodio de un polímero acrílico).
- Los colores pastel se producen generalmente mediante la adición de pequeñas cantidades de pigmentos de diferentes colores en la forma de una dispersión concentrada (conocidos también como colorantes o tintes), a una pintura blanca.
- 50 Con el fin de alcanzar la resistencia al frote deseada es importante que el disolvente coalescente sea fugitivo, es decir, que debe abandonar la película de pintura. Dependiendo del disolvente y de la composición polimérica del aglutinante, esto puede ocurrir muy rápidamente o puede tardar algunos días. A modo de guía, se ha descubierto que un recubrimiento tal como el del ejemplo 1 de la invención (2 % en peso de Texanol sobre pintura líquida) contiene solamente 0,06 % en peso de Texanol en la película después de 24 horas de secado en condiciones ambiente de secado y solamente 0,01 % en peso después de seis días más.

Preferiblemente el disolvente coalescente fugitivo es capaz de reducir la Tg del polímero calculada según Fox, de -10 a -80 °C, más preferiblemente de -10 a -60 °C, aún más preferiblemente de -10 a -40 °C y lo más preferiblemente de -10 a -20 °C. La reducción se alcanza preferiblemente utilizando hasta un 4 % en peso, aún más preferiblemente hasta un 3 % en peso, todavía más preferiblemente hasta un 2 % en peso, incluso más preferiblemente hasta un 1% y lo más preferiblemente hasta un 0,5 % en peso calculado sobre la formulación líquida.

La medida en que un disolvente coalescente reduce la Tg, calculada según Fox, de un polímero particular, se puede calcular según la ecuación 1:

$$1/T_g = V_p/T_{g_p} + \alpha V_s/T_{g_s} \quad \text{ecuación 1}$$

donde T_{g_p} y T_{g_s} es la temperatura de transición vítrea del polímero y del disolvente respectivamente

10 T_g es la temperatura de transición vítrea del sistema plastificado

V_p y V_s son las fracciones en volumen del polímero y del disolvente

α es un factor para la estimación de pequeños cambios en la eficiencia plastificante y se asume que es 1 para los fines de esta invención.

15 Los disolventes coalescentes fugitivos apropiados incluyen Lusolvan™ FBH (éster di-isobutílico de una mezcla de ácidos dicarboxílicos), Lusolvan™ PP (éster di-isobutílico de una mezcla de ácidos dicarboxílicos), Loxanol™ EFC 300 (éster lineal), Buty Carbitol™, Butyl Cellosolve, Dowanol™ EPh (etilenglicol-fenil-éter), Dowanol™ PPh (propilenglicol-fenil-éter), Dowanol TPnB (tripropilenglicol-n-butyl-éter), Dowanol DPnB, DBE_9™ (una mezcla de glutarato de dimetilo y succinato de dimetilo refinados), disolvente Eastman DB™, Eastman EB™ (etilenglicol-monobutil-éter), Texanol™ (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol-monoisobutirato), Dapro™ FX 511, Velate™ 262, 20 Arcosolve™ DPNB, Arcosolve™ TPnB y alcohol bencílico.

Una lista de disolventes y sus temperaturas de transición vítrea se puede encontrar en el artículo 'An Applied Approach to Film Formation' por JW Taylor and TD Klots, presentado en el 29th Annual Waterborne, High Solids and Powder Coatings Symposium.

Se listan a continuación algunas temperaturas de transición vítrea representativas de disolventes:

25	Pamolyn™ 300	-80 °C
	Texanol™	-84 °C
	Arcosolv™ PtB	-88 °C
	Acetato de Carbitol™	-95 °C
	Acetato de Butyl carbitol™	-100 °C

30 Se utilizan los espesantes en las composiciones de recubrimiento para controlar la viscosidad y el perfil reológico de las composiciones. Los modificadores reológicos apropiados para uso en la presente invención incluyen los tipos de carboximetilcelulosa tal como Blanose™ 731; hidroxietilcelulosa tal como los grados de Natrosol™ 250 y Tylose™ H; hidroxietilcelulosa modificada hidrofóticamente tal como los grados de Natrosol™ plus y Tylose™ HX; etil y etilmetil hidroxietilcelulosa tal como los grados de Beromocoll™ EHM; espesante asociativo sintético no iónico (NSAT) tal como los grados de Acrysol™ RM825, Acrysol™ SCT 275, Acrysol™ RM2020, Aquaflow™ NHS300, Coapur™ 35 830W, Rheolate™ 450, Bermadol™ PUR; espesantes en emulsión hinchable en álcali modificados hidrofóticamente (HASE) tales como Acrysol™ TT935, Acrysol™ DR73, Ciba Rheovis™; y espesantes sintéticos hinchables en álcalis tales como Acrysol™ ASE 60.

Se prefieren los espesantes de los tipos NSAT, HASE, ASST y HEUR sobre los de los tipos celulósicos.

40 Los beneficios de la invención se alcanzan de forma ventajosa en composiciones de recubrimiento coloreado que normalmente requieren altos niveles de TiO₂. Dichos colores son los recubrimientos grises y los levemente coloreados, a menudo denominados colores pastel o colores claros, y naturalmente, los blancos.

Estos, y todos los colores, se pueden definir utilizando el sistema bien conocido Y, C*, h*. En el sistema, cualquier color puede ser representado por:

- 45
- i. su tono, representado por h*
 - ii. su croma, C*,
 - iii., su valor de reflectancia de la luz, Y

ES 2 556 141 T3

Estos términos están definidos científicamente por la Comisión Internacional de Iluminación (CIE) [véase "International Lighting Vocabulary", 4ª edición, publicado por IEC/CIE 017.4-1987. ISBN 978 3 900734 07 7].

Para evitar cualquier tipo de duda, toda referencia al color del recubrimiento en esta memoria descriptiva se refiere al color del recubrimiento cuando está seco, a menos que se indique otra cosa.

- 5 El tono es una medida de cómo está de próximo el color al rojo, al amarillo, al verde y al azul. Se representa por el ángulo de tono que varía de 0 a 360° donde el ángulo define la posición del tono en el espacio de color, donde el rojo, amarillo, verde y azul están en ángulos de 0, 90, 180 y 270° respectivamente. Los ángulos entre estos "puntos cardinales" indican los colores intermedios, por ejemplo, un ángulo de tono de 45° es un color amarillo rojizo (naranja).
- 10 Croma es una medida de la intensidad de color, es decir, la medida en que éste es un color pastel/claro o un color fuerte o un intermedio entre estos. El cromá puede tomar valores de 0 a 100, con los números más altos indicando los colores más fuertes. Los colores que tienen un valor de cromá 0, son los grises "neutros", considerando un eje de negro a blanco.

- 15 El valor de la reflectancia de luz es una medida de la claridad que se percibe del color, que varía de 0 a 100, con 0 representando al negro y 100 al blanco.

- 20 La figura 1 es una representación simplificada del sistema Y, C*, h*. Muestra una porción de espacio de color en aproximadamente el punto medio del intervalo, Y, del valor de reflectancia de la luz. El eje Y se extiende de 0 a 100. Los colores rojo, amarillo, verde y azul se muestran en sus posiciones adecuadas sobre el círculo del tono. El eje C* se extiende desde 0, en el origen, hasta 100 en el perímetro. A cada valor de Y, se asocian otras porciones de tonos que representan colores más claros y más oscuros. En ambos extremos, el claro y el oscuro de la escala Y, los colores son menos intensos, y por lo tanto el cromá es inevitablemente bajo. Por esta razón, el espacio de color se representa a menudo como una esfera, aunque en realidad tiene más la forma de un cilindro irregular.

- 25 Utilizando la notación CIE, las composiciones de color gris o de color claro que más se benefician de la presente invención, se pueden identificar como aquellos colores, incluyendo los blancos, que satisfacen los siguientes criterios:

$$C^* < C_{\text{crítico}} \quad \text{ecuación 1}$$

$$Y > mC^* + 35 \quad \text{ecuación 2}$$

donde m y $C_{\text{crítico}}$ tienen los valores de la Tabla 1 que sigue.

Tabla 1

Ángulo del tono h*	M	C _{crítico}
0	0,098	39,063
10	0,063	42,739
20	0,231	40,130
30	0,399	37,522
40	0,498	37,444
50	0,579	38,000
60	0,655	39,500
70	0,732	41,000
80	0,793	45,286
90	0,854	49,571
100	0,803	47,136
110	0,740	43,955
120	0,663	41,727

ES 2 556 141 T3

Ángulo del tono h*	M	C _{crítico}
130	0,580	39,909
140	0,498	38,565
150	0,416	37,696
160	0,346	37,381
170	0,318	39,586
180	0,283	40,850
190	0,190	39,350
200	0,101	38,000
210	0,060	38,000
220	0,021	38,333
230	-0,007	40,000
240	-0,041	40,314
250	-0,083	38,600
260	-0,125	36,886
270	-0,167	35,171
280	-0,152	34,640
290	-0,131	34,240
300	-0,079	34,000
310	0,016	34,000
320	0,112	34,000
330	0,207	34,000
340	0,235	34,471
350	0,161	35,647
360	0,098	39,063

Por encima del valor C_{crítico} la intensidad de color es demasiado alta para ser percibida como un color pastel.

Los valores de m y C_{crítico} en ángulos de tono intermedios se pueden calcular por interpolación lineal.

5 La tabla permite el cálculo de C* e Y para cualquier tono dado y, por lo tanto, se identifican explícitamente las tonalidades blancas, grises o pasteles/claras.

Los recubrimientos con un valor de croma, C* inferior a aproximadamente 5, y un valor de Y superior a 95, son percibidos por el ojo humano como blancos.

10 Los valores de C*, Y y h* de cualquier color se pueden calcular a partir de la curva de reflectancia espectral del color, medida utilizando un espectrofotómetro de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Un espectrofotómetro adecuado es el Datacolor Spectraflash SF 600.

Preferiblemente, las composiciones de recubrimiento seco de la invención satisfacen las ecuaciones 1 y 2. Más preferiblemente, las composiciones de recubrimiento seco tienen un valor de croma inferior a 5 y un valor de Y superior a 85.

Preferiblemente, el valor del brillo del recubrimiento seco es inferior a 30 %, cuando se mide a 85°, más preferiblemente inferior a 20 %, aún más preferiblemente inferior a 10 %, todavía más preferiblemente inferior a 5 % y lo más preferiblemente de 2 a 8 %.

5 La composición de recubrimiento puede contener también otros ingredientes que son convencionales para los recubrimientos, tales como ceras, modificadores reológicos, tensioactivos, antiespumantes, adhesivos, plastificantes, agentes de reticulación, fluidificantes, biocidas y arcillas.

10 En otro aspecto de la invención se proporciona un método para recubrir un artículo o una estructura que tiene una superficie, con una composición como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye las etapas de aplicar al menos una capa líquida del recubrimiento mediante un pincel, rodillo, almohadilla o pulverización; dejando o haciendo que la capa se seque y/o se endurezca.

En un aspecto más de la invención se proporciona un artículo o una estructura que tiene una superficie recubierta con una composición según la presente invención.

La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos.

Se utilizaron los siguientes ingredientes para preparar los ejemplos.

15 Tioxide™ TR92 es una forma rutilo de TiO₂ (densidad de 4,05 g/cm³) disponible de Huntsman Tioxide Europe Ltd, Hartlepool, Cleveland, Reino Unido.

Microdol™ H200 y H600 son ambos dolomitas (densidad de 2,85 g/cm³) y se encuentran disponibles de Omya. Omya House, Derby, Reino Unido.

20 Socal™ P3 es carbonato de calcio precipitado (densidad de 2,70 g/cm³) y se encuentra disponible de Solvay, Rheinberg, Alemania.

China Clay Supreme-caolín (densidad de 2,60 g/cm³) se encuentra disponible de Imerys.

Ropaque™ Ultra E es una dispersión no volátil al 30 % de partículas poliméricas esféricas huecas (densidad de 0,591 g/cm³) y se encuentra disponible de Rohm and Haas, Philadelphia, Estados Unidos.

Steabright™ es un talco (densidad de 2,78 g/cm³) disponible de Rio Tinto PLC, Londres, Reino Unido.

25 Texanol™ es un éster alcohólico coalescente disponible de Eastman Chemical Company, Tennessee, Estados Unidos.

TegMer™ 804 es un éster de tetraetilenglicol disponible de Hallstar, 120 South Riverside Plaza, Suite 1620, Chicago, Illinois 60606, Estados Unidos.

30 Orotan™ 731 A es un agente dispersante de pigmentos (25 % en peso no volátil; densidad del contenido no volátil de 1 g/cm³), disponible de Rohm & Haas Philadelphia, Estados Unidos.

Disponil™ A1580 es un tensioactivo (80 % en peso no volátil; la densidad del contenido no volátil es 1,00 g/cm³) y se encuentra disponible de Cognis Deutschland GmbH & Co. KG. Código postal 130164, Alemania.

Dispex N40 es un dispersante disponible de Ciba.

35 Dispelair™ CF 823 es un desespumante (60 % en peso no volátil; la densidad del contenido no volátil es 1,00 g/cm³) y se encuentra disponible de Blackburn Chemicals Ltd, Whitebirk Industrial Estate, Blackburn, Reino Unido.

Blanose™ 7M 31C SCS 9554 (densidad de 1,59 g/cm³) se encuentra disponible de Hercules GmbH, Dusseldorf, Alemania.

Natrosol Plus 331 es un espesante celulósico disponible de Hercules Aqualon.

40 Acticide CHR 0107 es un biocida y se encuentra disponible de Thor en Wincham Avenue, Wincham, Northwich, Cheshire, Inglaterra.

Aquaflow™ NHS 300 (23 % en peso no volátil; la densidad del contenido no volátil es 1,00 g/cm³) se encuentra disponible de Hercules GmbH, Dusseldorf, Alemania.

China Clay Supreme (densidad de 2,60 g/cm³) se encuentra disponible de Imerys.

45 Látex 1 es un copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico con una Tg de 10 °C y un índice de acidez de 23,5 mg de KOH/g de polímero y 50 % en peso de contenidos sólidos.

Látex 2 es un copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico con una Tg de 50 °C y un índice de acidez de 37,4 mg KOH/g de polímero y 50 % en peso de contenidos sólidos.

Látex 3 es un copolímero de estireno/acrilato de butilo/ácido metacrílico con una Tg de 30 °C y un índice de acidez de 23,5 mg de KOH/g de polímero y 50 % en peso de contenidos sólidos.

5 Procedimientos de ensayo

Se utilizaron los siguientes métodos de ensayo para evaluar los ejemplos:

Peso molecular del dispersante

Se utilizó la GPC (cromatografía de permeación en gel) acuosa para medir el peso molecular.

El equipo y las condiciones utilizadas fueron:

10 Columnas: columnas GPC TSK GMPWXL de 2 x 30 cm de Tosoh

Eluyente: nitrato de sodio 0,3 M, fosfato de sodio 0,01 M con pH ajustado a 7,5 utilizando NaOH 0,1 M.

Caudal: 1,0 ml/min

Detector: detector de índice de refracción diferencial Waters 410.

Software: Waters Millennium 32 v3.05.01

15 Se calibró el instrumento con patrones de Dextrano cubriendo el intervalo de 342 - 401000 g/mol.

Se prepararon las muestras diluyendo 0,1 g en 10 ml de eluyente y filtrando a través de una membrana PVDF de 0,45 micras.

El volumen de inyección fue 100 µl.

Opacidad (relación de contraste)

20 Se midió la opacidad según BS 3900-D4.

Se considera aceptable al menos un 90 %.

La opacidad medida no tiene una relación lineal con respecto a cómo percibe el ojo la opacidad. Por lo tanto, diferencias pequeñas en la opacidad medida son vistas por el ojo como diferencias mucho más grandes.

Brillo

25 Se midió el brillo según BS EN ISO 2813, BS 3900-D5.

Resistencia al frote húmedo

La resistencia al frote de la película seca se midió según BS EN ISO 11998 utilizando 200 ciclos con la modificación de que la pérdida se registró como mg/cm². Es aceptable una pérdida de menos de 6 mg/cm² de eliminación.

Viscosidad de alto cizallamiento

30 La viscosidad de alto cizallamiento se mide a 25 °C utilizando un viscosímetro ICI Cone and Plate (disponible de Research Equipment London Ltd, Londres, TW2 5NX) operando a 10.000 s⁻¹.

Medida de la viscosidad en un Rotathinner (Pintura)

35 La viscosidad de cizallamiento medio se mide a 25 °C utilizando un viscosímetro Rotathinner (disponible de Sheen Instruments Ltd, Kingston-upon-Thames, Surrey, Reino Unido) equipado con un rotor estándar con forma de disco rotando a aproximadamente 562 rpm, lo que es equivalente a una velocidad de cizallamiento de aproximadamente 250 s⁻¹.

Tamaño de partícula de los extensores

Se midió el tamaño de partícula de los extensores utilizando un Mastersizer según ISO 13323 parte 1 y 2.

Ejemplos

40 La invención se ilustrará ahora por los siguientes ejemplos.

ES 2 556 141 T3

Los ejemplos numerados son los de la invención y los ejemplos comparativos se identifican con letras. En todos los casos el % en peso de la formulación se refiere a la pintura líquida y el % en volumen al recubrimiento seco.

En cada caso se utilizó el siguiente método para elaborar las pinturas.

Etapa de la base de molienda

- 5 Utilizando un recipiente de dispersión metálico de 5 litros, cargar el agua (1), Texanol, Orotan o Dispex, Disponil, Acticide y la mitad de la cantidad de Dispelair. Poner el recipiente en un dispersor de alta velocidad equipado con una paleta con dientes de sierra. Agitar a velocidad lenta de forma que no se observe ninguna salpicadura. Añadir Microdol H200 y H600, Socal P3, China Clay Supreme, Steabright y Tioxide TR92, operar durante 2 minutos a una
- 10 velocidad lenta y después añadir un espesante Blanose o Natrosol. Durante 5 minutos aumentar lentamente la velocidad ya que la pintura se espesa. La unidad se debe mantener en operación a aproximadamente 2500 rpm (dependiendo del volumen), pero sin salpicaduras. Agitar durante 30 minutos más. Parar la unidad a medio proceso para asegurarse de que no ha quedado pegado ningún pigmento sobre los lados ni la base del recipiente, agitando manualmente. Volver la unidad a la velocidad alta y después de 30 minutos, reducir a velocidad lenta. Comprobar el
- 15 estado de dispersión de la base de molienda en cuanto a la existencia de trocitos extendiéndola con un pincel sobre un trozo de cartón. Si la cantidad de trocitos es aceptable, añadir agua (2), y operar durante 2 minutos más y después parar el agitador.

La cantidad total de agua mostrada en la formulación del ejemplo estaba en la relación de: agua (1) : agua (2) : agua (3) = 45,5 : 30,3 : 24,2

Etapa de la pintura

- 20 Cargar el Látex 1 en un recipiente de tamaño adecuado y poner un agitador equipado con una paleta.
- Cargar el Ropaque, el resto del Dispelair, la base de molienda preparada antes, agua (3) y Aquaflow. Ajustar la velocidad del agitador a medida que aumenta el volumen en el recipiente, procurando evitar salpicaduras.

Agitar durante 15 minutos más a velocidad baja (aproximadamente 500 rpm)

Ejemplos 1 y A

- 25 Los ejemplos 1 y A son esencialmente idénticos excepto por la diferencia de Tg de las partículas del aglutinante polimérico.

El ejemplo 1 de la invención formulado utilizando un látex con partículas de polímeros con una Tg de 50 °C pasa la prueba de resistencia al frote húmedo mientras que el ejemplo comparativo A con partículas de aglutinante polimérico con una Tg de 10 °C no pasa la prueba de resistencia al frote húmedo.

Ejemplo	1		Ejemplo comparativo A	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	0,50	0,34	0,50	0,34
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,62	0,50	1,62
Dispelair CF823	0,25	0,66	0,25	0,66
Dispex N40	0,20	0,23	0,50	1,33
Blanose 7M 31C	0,50	1,33	0,20	0,23
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua	35,31	0	35,31	0
Tioxide TR92	6,50	6,84	6,50	6,84
Socal P3	12,50	19,64	12,50	19,64
Steabright	8,50	12,97	8,50	12,97

Ejemplo	1		Ejemplo comparativo A	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
China Clay Supreme	5,50	8,97	5,50	8,97
Microdol H600	8,50	13,11	8,50	13,11
Microdol H200	8,50	12,88	8,50	12,88
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,58	4,00	8,58
Látex 1 (Tg de 10°C)	0	0	6,50	12,76
Látex 2 (Tg de 50°C)	6,50	12,76	0	0
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm ²)		5		9
Densidad (kg/L)		1,49		1,49
PVC (%)		82,99		82,99
% en volumen de sólidos		35,12		35,12
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		67,56		67,56

La Tg del aglutinante polimérico (Látex 2 con una Tg de 50 °C) en presencia del disolvente coalescente se calcula utilizando la ecuación 1 tal como se ha expuesto previamente.

$$1/Tg = V_p/Tg_p + \alpha V_s/Tg_s \quad \text{ecuación 1}$$

5 La Tg de Texanol es -84 °C

Las fracciones de volumen se calculan basándose solamente en el polímero y el disolvente. Por lo tanto, para el ejemplo 1 el % en peso total de polímero es de 3,25 (siendo 50 % de 6,5) y el del disolvente de 2,00. La gravedad específica del polímero y del disolvente es 1,08 y 0,95 respectivamente y la fracción de volumen es por tanto 0,151 y 0,849 respectivamente. Por lo tanto, la Tg del polímero en presencia del Texanol es -23,0 °C.

10 Ejemplo 2 y B

Estos son esencialmente idénticos excepto por la diferencia de PVC.

El ejemplo comparativo B, a un PVC de 90,31 % no pasa la prueba de resistencia al frote húmedo.

Ejemplo	2		Ejemplo comparativo B	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,01	1,50	1,11
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,08
Disponil A1580	0,50	1,60	0,50	1,76
Dispelair CF823	0,23	0,60	0,23	0,66

ES 2 556 141 T3

Ejemplo	2		Ejemplo comparativo B	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Orotan731 A	1,00	0,65	1,00	0,72
Blanose 7M 31C	0,50	1,32	0,50	1,45
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua	33,53	0	38,19	0
Tioxide TR92	6,50	6,77	6,50	7,44
Socal P3	12,50	19,43	12,5	21,37
Steabright	8,50	12,83	8,50	14,11
China Clay Supreme	5,50	8,88	5,50	9,76
Microdol H600	8,50	12,97	8,50	14,26
Microdol H200	8,50	12,74	8,50	14,01
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,49	4,00	9,34
Látex 2 (Tg de 50 °C)	6,50	12,63	1,84	3,93
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm ²)		2,4		15,0
Densidad (kg/L)		1,49		1,49
PVC (%)		82,12		90,30
% en volumen de sólidos		35,55		32,27
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		66,86		73,51

ES 2 556 141 T3

Ejemplos 3 y C

El ejemplo 3 y el ejemplo comparativo C son idénticos excepto que la Tg del látex en el primero es 30 °C mientras que para el último es 10 °C. Ambos recubrimientos tienen un PVC más alto que 1 y A.

Ejemplo	3		Ejemplo comparativo C	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	0,92	1,50	1,06
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,08
Disponil A1580	0,50	1,46	0,50	1,68
Dispelair CF823	0,25	0,59	0,23	0,63
Orotan731 A	0	0,00	1,00	0,69
Dispex N40	0,25	0,26	0	0
Blanose 7M 31C	0	0	0,50	1,39
Natrosol Plus	0,25	1,28	0	0
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua (de la red)	27,29	0	36,06	0
Tioxide TR92	7,50	7,14	6,50	7,12
Socal P3	14,95	21,25	12,5	20,44
Steabright	10,00	13,81	8,5	13,50
China Clay Supreme	6,56	9,68	5,5	9,34
Microdol H600	0	0	8,5	13,64
Microdol H200	20,01	27,42	8,5	13,40
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	7,77	4,00	8,93
Látex de Tg 10 (Látex 1)	0	0	3,97	8,11
Látex de Tg 30 (Látex 3)	4,70	8,35	0	0
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm ²)		5,2		16,5
Densidad (kg/L)		1,63		1,49
PVC (%)		87,07		86,37
% en volumen de sólidos		42,36		33,77
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		72,16		70,31
% en volumen de sólidos		42,36		33,77

ES 2 556 141 T3

Ejemplos 4a y 4b

Efecto del dispersante elegido. La utilización de un dispersante hidrofóbicamente modificado (Orotan 731A) o de un dispersante hidrófilo (Dispex N40) no presenta diferencias en la resistencia al frote húmedo.

Ejemplo	4a		4b	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,02	1,50	1,01
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,61	0,50	1,61
Dispelair CF823	0,25	0,65	0,25	0,65
Orotan 731 A	1,00	0,66	0	0
Dispex N40	0	0	0,25	0,29
Natrosol Plus 331	0,50	2,82	0,50	2,81
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua (de la red)	34,18	0	34,50	0
Tioxide TR92	7,50	7,87	7,50	7,84
Socal P3	12,55	19,65	12,61	19,68
Steabright	8,40	12,78	8,44	12,79
China Clay Supreme	5,50	8,95	5,53	8,96
Microdol H200	16,79	25,37	16,88	25,41
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,56	4,00	8,53
Látex de Tg 10 (Látex 1 ???)	0	0	0	0
Látex de Tg 30 (Látex 3 ???)	5,10	9,99	5,30	10,34
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm ²)		3,1		3,4
Densidad (kg/L)		1,50		1,50
PVC (%)		83,18		83,22
% en volumen de sólidos		35,40		35,57
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		66,75		66,85

ES 2 556 141 T3

Ejemplos 5 y D

Natrosol Plus es un espesante hidrofóbicamente modificado y Blanose 7M731 es una carboximetilcelulosa. Cualquiera de los dos puede ser utilizado en la invención.

Ejemplo	5		Ejemplo comparativo D	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	0,50	0,34	0,50	0,33
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,62	0,50	1,59
Dispelair CF823	0,25	0,66	0,25	0,65
Orotan731 A	0	0	0	0
Dispex N40	0,20	0,23	0,20	0,23
Blanose 7M 31C	0,50	1,33	0	0
Natrosol Plus 331	0	0	0,50	2,79
Texanol	2,00	0	2,00	0
Agua (de la red)	35,31	0	35,31	0
Tioxide TR92	6,50	6,84	6,50	6,74
Socal P3	12,50	19,64	12,50	19,35
Steabright	8,50	12,97	8,50	12,78
China Clay Supreme	5,50	8,97	5,50	8,84
Microdol H600	8,50	13,11	8,50	12,92
Microdol H200	8,50	12,88	8,50	12,69
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,58	4,00	8,46
Látex de Tg 50 (Látex 2)	6,50	12,76	6,50	12,58
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm ²)		5,0		3,2
Densidad (kg/L)		1,49		1,48
PVC (%)		82,99		81,77
% en volumen de sólidos		35,12		35,46
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		67,56		66,57

ES 2 556 141 T3

Ejemplos 6 y E

Se puede ver el efecto del disolvente coalescente no fugitivo (Archer RC) porque el ejemplo comparativo E no pasa la prueba de resistencia al frote húmedo.

Ejemplo	6		Ejemplo comparativo E	
	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)	% en peso (recubrimiento húmedo)	% en volumen (recubrimiento seco)
Aquaflow NHS 300	1,50	1,01	1,50	0,93
Acticide CHR 0107	0,24	0,07	0,24	0,07
Disponil A1580	0,50	1,60	0,50	1,47
Dispelair CF823	0,23	0,60	0,23	0,55
Orotan731 A	1,00	0,65	1,00	0,60
Blanose 7M 31C	0,50	1,32	0,50	1,22
Texanol	2,00	0	0	0
Archer RC	0	0	2,00	7,89
Agua	33,53	0	33,53	0
Tioxide TR92	6,50	6,77	6,50	6,24
Socal P3	12,50	19,43	12,50	17,90
Steabright	8,50	12,83	8,50	11,82
China Clay Supreme	5,50	8,88	5,50	8,18
Microdol H600	8,50	12,97	8,50	11,95
Microdol H200	8,50	12,74	8,50	11,74
Ropaque (Tm) Ultra E	4,00	8,49	4,00	7,82
Látex de Tg 50 (Látex 2)	6,50	12,63	6,50	11,63
Total	100,00	100,00	100,00	100,00
Pérdida de peso en la prueba de resistencia al frote húmedo (mg/cm ²)		2,4		15,0
Densidad (kg/L)		1,49		1,49
PVC (%)		82,12		75,64
% en volumen de sólidos		35,55		38,63
Suma de partículas no opacificantes (% de volumen seco)		66,86		61,58

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento acuoso que tiene un PVC (contenido de pigmento en volumen) de 78 a 88 % que comprende, basado en el volumen total de sólidos del recubrimiento seco, a menos que se indique otra cosa,
- a) partículas de pigmentos opacificantes que comprenden
- 5 i) de 3 a 10 % de dióxido de titanio
- ii) de 0 a 20 % de partículas poliméricas huecas
- b) partículas extensoras no opacificantes que comprenden
- i) carbonato de magnesio y calcio y/o
- ii) carbonato de calcio y/o
- 10 iii) nefelina sienita y/o
- iv) caolín
- donde i)+ii)+iii)+iv) = 40 a 80 % y iv) es 0 a 20 %
- c) partículas poliméricas aglutinantes con una Tg calculada según la ecuación Fox de 25 a 70 °C que tienen un índice de acidez de 15 a 65 mg de KOH/g de polímero y en donde las partículas poliméricas se derivan de monómeros acrílicos y opcionalmente comprenden además estireno y/o sus derivados
- 15 d) dispersante que tiene un peso molecular promedio en peso de al menos 3500 Dalton
- e) disolvente coalescente fugitivo
- en donde la composición está libre de disolvente coalescente no fugitivo.
- 20 2. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en donde cualquier diferencia entre el PVC real y la suma de a) y b) se completa con otras partículas extensoras no opacificantes.
3. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en donde los pigmentos opacificantes son blancos.
4. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 3, en donde los pigmentos opacificantes blancos se seleccionan entre dióxido de titanio y partículas poliméricas huecas.
- 25 5. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las esferas poliméricas huecas comprenden menos del 10 % en volumen.
6. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas extensoras se seleccionan del grupo que consiste en carbonato de magnesio y calcio, carbonato de calcio, nefelina sienita, y caolín.
- 30 7. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 6, en donde de 20 a 50 % del volumen total de sólidos del recubrimiento seco comprende partículas extensoras de $d_{50} \leq 2$ micras.
8. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante polimérico se deriva de estireno, acrilato de butilo y ácido metacrílico.
9. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante comprende de 5 a 20 % del recubrimiento seco.
- 35 10. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el índice de acidez del aglutinante polimérico es de 15 a 60 mg de KOH/g de polímero.
11. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el componente ácido comprende ácido acrílico y/o ácido metacrílico y/o ácido maleico y/o sus anhídridos.
- 40 12. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que contiene hasta un 4 % en peso de disolvente coalescente basado en la formulación líquida.
13. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el disolvente coalescente reduce la Tg calculada según la ecuación de Fox del aglutinante polimérico de -10 a -80 °C.
14. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y que contiene además pigmentos coloreados.

15. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y que tiene cuando está seca un color que satisface los criterios de

$$C^* < C_{\text{crítico}} \text{ y}$$

$$Y > mC^* + 35$$

5 cuando se calcula utilizando m y $C_{\text{crítico}}$ según la siguiente tabla

Ángulo de tono h*	m	$C_{\text{crítico}}$
0	0,098	39,063
10	0,063	42,739
20	0,231	40,130
30	0,399	37,522
40	0,498	37,444
50	0,579	38,000
60	0,655	39,500
70	0,732	41,000
80	0,793	45,286
90	0,854	49,571
100	0,803	47,136
110	0,740	43,955
120	0,663	41,727
130	0,580	39,909
140	0,498	38,565
150	0,416	37,696
160	0,346	37,381
170	0,318	39,586
180	0,283	40,850
190	0,190	39,350
200	0,101	38,000
210	0,060	38,000
220	0,021	38,333
230	-0,007	40,000
240	-0,041	40,314
250	-0,083	38,600
260	-0,125	36,886
270	-0,167	35,171
280	-0,152	34,640

Ángulo de tono h*	m	C _{crítico}
290	-0,131	34,240
300	-0,079	34,000
310	0,016	34,000
320	0,112	34,000
330	0,207	34,000
340	0,235	34,471
350	0,161	35,647
360	0,098	39,063

16. Una composición de recubrimiento según la reivindicación 15, que tiene un valor de C* inferior a 5 y un valor de Y superior a 85.
- 5 17. Una composición de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y que tiene un brillo de menos del 15 % cuando se mide a 85°.
18. Un método para recubrir un artículo o una estructura que tienen una superficie, con una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye las etapas de aplicar al menos una capa líquida del recubrimiento mediante un pincel, rodillo, almohadilla o pulverización; dejando o haciendo que la capa se seque y/o se endurezca.
- 10 19. Un artículo o una estructura con una superficie recubierta con una composición tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

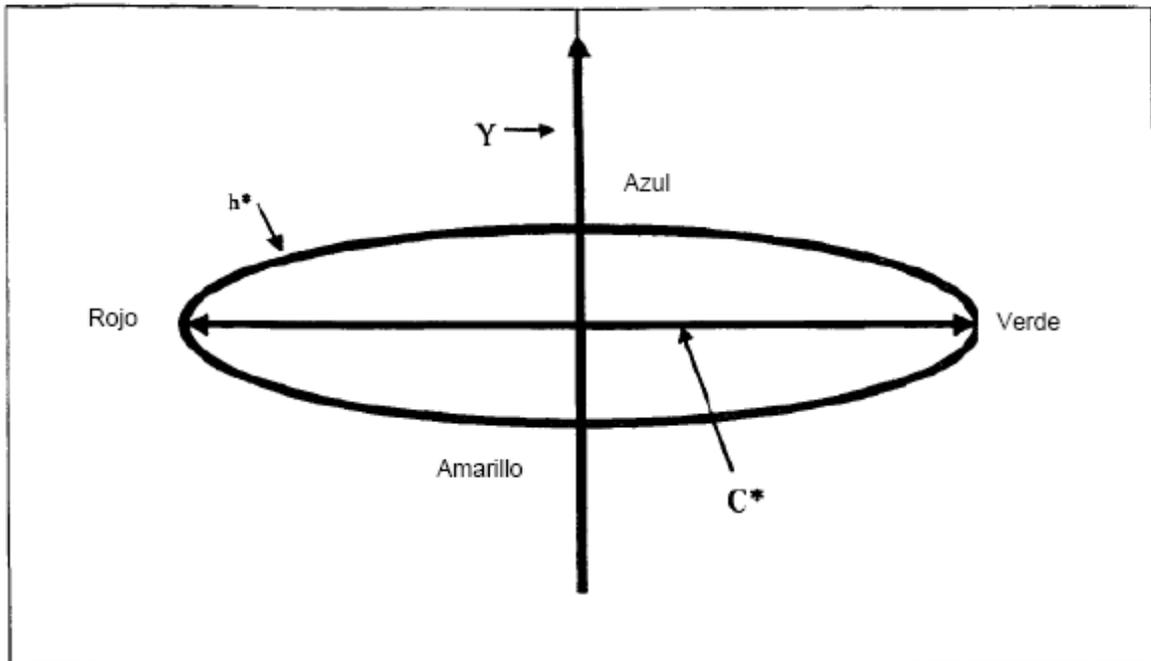


Fig. 1